

# Producción de hidrocarburos líquidos y gaseosos mediante la colicuefacción térmica del carbón mineral con residuos de polietileno de baja densidad



FIDERMAN MACHUCA<sup>1</sup>  
JUAN M. BARRAZA<sup>1</sup>  
ALBERTO BOLAÑOS<sup>2</sup>

## Resumen

En este trabajo, un carbón sub bituminoso de la mina La Yolanda (Valle del Cauca), se colicuyó térmicamente con residuos de polietileno de baja densidad (LDPE), en presencia de tetralina e hidrógeno. Se usó un reactor batch de 115 ml y agitación magnética, temperaturas de 380, 400 y 420°C, relaciones de masa carbón/polietileno/tetralina 1/5/3 y tiempo de residencia de 30 minutos. Los resultados muestran que para la colicuefacción térmica en presencia de tetralina, la conversión total y la distribución de productos fueron una función de la temperatura de reacción; la conversión decrece mientras que los aceites, asfaltenos, preasfaltenos y la selectividad se incrementan con la temperatura. Los resultados también muestran que elevadas conversiones y concentración de asfaltenos fueron obtenidas a

<sup>1</sup> Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidad del Valle. E-mail: albolan@univalle.edu.co; fiderman@univalle.edu.co; jubarraz@univalle.edu.co

Fecha de recibo: febrero de 2007

Fecha de aceptación: abril de 2007

400°C utilizando una mezcla de carbón polietileno únicamente. En estas condiciones, la selectividad hacia aceites usualmente fue más baja que el 20%.

**Palabras clave:** Colicuefacción, licuefacción, carbón, residuos de polietileno.

#### Abstract

In this work, it was performed a thermal liquefaction of a sub-bituminous coal from La Yolanda colliery (Valle del Cauca) with low density polyethylene waste in presence of tetraline and hydrogen. Experimental conditions used were a batch reactor of 115 ml magnetically stirred, temperatures of 380, 400, 420 C, mass relation coal/polyethylene/tetraline of 1/5/3 and residence time of 30 minutes. Results showed that for the thermal coliquefaction using tetraline, conversion decrease with increase of temperature, whereas oils, asphaltenes, preasphaltenes and selectivity have a contrary behavior. Results also showed that, at 400 C, both high conversion and asphaltenes concentration were obtained using coal and waste polyethylene only. However, at those conditions selectivity to oils was lower than 20%.

**Key words:** Coliquefaction, liquefaction, coal, polyethylene waste.

## 1. Introducción

El carbón se puede convertir en un combustible líquido mediante la adición de hidrógeno y de residuos poliméricos tales como el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PE), polietilentereftalato (PET), los cuales contienen niveles de hidrógeno cercanos al cuarenta por ciento (Anderson *et*

*al.*, 1995a). Se propone que el hidrógeno presente en los residuos plásticos sea recuperado y usado directamente para la hidrogenación del carbón durante el proceso de colicuefacción.

El carbón solo y en mezclas de residuos poliméricos puros están siendo licuados de forma separada. El carbón y varios polímeros se pueden coprocesar de manera conjunta. Los procesos catalíticos y térmicos muestran que el coprocesamiento es un método viable para la producción de combustibles líquidos de elevada calidad y de paso mitigar en parte el problema ambiental generado por la disposición de los residuos poliméricos.

La colicuefacción de los residuos orgánicos con carbón involucra la licuefacción simultánea de dos materiales en rangos de temperatura de 380 a 420°C. La combinación de los materiales en este proceso muestra los beneficios de ambos materiales, ya que los residuos orgánicos poseen elevadas concentraciones de hidrógeno y buenas propiedades como solvente para la licuefacción del carbón.

Anderson *et al.* (1995a, b) investigaron la licuefacción directa de polietileno de mediana y alta densidad (PE), polipropileno (PPE), polietilentereftalato (PET), una mezcla de residuos plásticos y la colicuefacción de estos plásticos con carbón en diferentes rangos. Los resultados mostraron que los catalizadores sólidos ácidos fueron más activos para la licuefacción de los plásticos únicamente, la colicuefacción del polietileno de alta densidad presentó más dificultad.

Feng *et al.* (1996) investigaron la licuefacción directa de la reacción con residuos plásticos de polietileno de mediana y alta densidad (PE), polipropileno (PPE) y mezclas de carbón plástico. Los efectos de la variación del catalizador, la tem-

peratura, presión del gas, tiempo y solvente sobre los aceites y el rendimiento sobre la conversión de líquidos totales fueron determinados. Los experimentos para la colicuefacción fueron conducidos también para mezclas 50-50 de PE, PPE con carbón. Elevados rendimientos fueron obtenidos cuando el solvente fue tetralina o mezclas de tetralina y residuos plásticos. Con las mismas condiciones los rendimientos para la mezcla de PPE con carbón fueron más elevadas que para las mezclas de carbón polietileno.

Anderson *et al.* (1997) procesaron un carbón bituminoso con residuos plásticos de PE, PPE y PET. Como solvente donador de hidrógeno se utilizó tetralina y un catalizador de sílica-alumina, obteniéndose rendimientos dentro del 80% y 90% hacia productos líquidos.

Wang Li *et al.* (2004) encontraron que el polietileno de alta densidad presentaba más dificultad para ser convertido, estas conversiones sólo pueden lograrse a elevadas temperaturas. Los experimentos para la colicuefacción fueron evaluados sobre mezclas de carbón plástico (Usualmente mezclas 1:1) usando lignitos Chinos libre de cenizas y FAMo como catalizador. Los rendimientos de aceites fueron de 60.3-78.1%, mientras que la conversión total fue del 95 %.

En nuestro laboratorio se desarrolló un trabajo para evaluar los efectos de la relación carbón/plás-

tico/tetralina, sobre la conversión y el rendimiento de productos, utilizando un carbón bituminoso, Barraza y Caicedo (2002). Los resultados mostraron que la conversión y el rendimiento de productos fueron mejores cuando se utilizó un catalizador homogéneo de rutenio. Los resultados también mostraron que la conversión y la fracción de maltenos se incrementó con el uso de la tetralina

En este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura de reacción en presencia y ausencia de tetralina, sobre la conversión total y el rendimiento de productos.

## 2. Sección experimental

### 2.1 Materiales

Los materiales usados incluyen residuos de polietileno de baja densidad (LDPE) suministrados por Daniplast & Cía. y carbón sub-bituminoso malla 60, procedente de la mina La Yolanda, ubicada en el departamento del Valle del Cauca (suroccidente de Colombia). Los análisis próximos para el carbón y los residuos plásticos se realizaron en el laboratorio de carbones de la Universidad del Valle y se pueden observar en la Tabla 1.

La Tetralina 1,2,3,4 Tetrahidro-naftaleno ( $C_6H_4CH_2(CH_2)_2-CH_3$ ) utilizada como solvente donador de hidrógeno, el tetrahydrofurano (THF) y el hexano ( $C_6H_6$ ) fueron adquiridos en la empresa

**Tabla 1.** Análisis próximo del carbón y polietileno (base seca)

	Carbón	Polietileno
Cenizas [%]	15.52	0.49
Materia volátil [%]	22.43	98.30
Carbón fijo [%]	60.8	0.70
Humedad residual [%]	1.47	Trazas
Azufre total [%]	0.50	0.01
Poder calorífico Btu/lb	12815	7345

T.C.Químicos Ltda. El hidrógeno gaseoso lo suministró la empresa Gases de Occidente Ltda.

## 2.2 Procedimiento experimental

Un reactor batch de acero inoxidable de agitación magnética con un volumen de 115 ml, el cual se calentó con una resistencia envolvente con controlador de temperatura, se utilizó para la licuefacción. El alimento consistió en carbón con polietileno usado en una razón másica 1/5 y una mezcla de carbón/polietileno/tetralina en una relación másica 1/5/3. En cada caso el total de la masa se mantuvo constante en 4 g.

El material se colocó en un vaso de vidrio, en este también se introdujo un imán recubierto con vidrio templado, el vaso se ubicó dentro del reactor, éste se selló herméticamente, enchaquetado con una resistencia eléctrica y se colocó sobre una plancha de agitación. La velocidad de agitación fue 250 rpm.

El reactor se operó a tres temperaturas: 380, 400 y 420°C, con un tiempo fijo de reacción de 30 minutos. La reacción presenta una etapa endotérmica al acercarse a los 360°C, pero rápidamente vuelve a la temperatura a la cual se encontraba en el momento de presentar su disminución, continuando estable hasta el final de la reacción. Un perfil típico del comportamiento de la temperatura durante la reacción química se muestra en la Figura 1.

El controlador utilizado en el proceso presentó un sobrepaso de 3 a 5°C por encima del punto de ajuste, por lo tanto los resultados obtenidos representan las temperaturas analizadas.

Al concluir la reacción, el reactor se enfrió con agua y los productos líquidos se solubilizaron con tetrahidrofurano (THF). La mezcla se sometió a reflujo durante

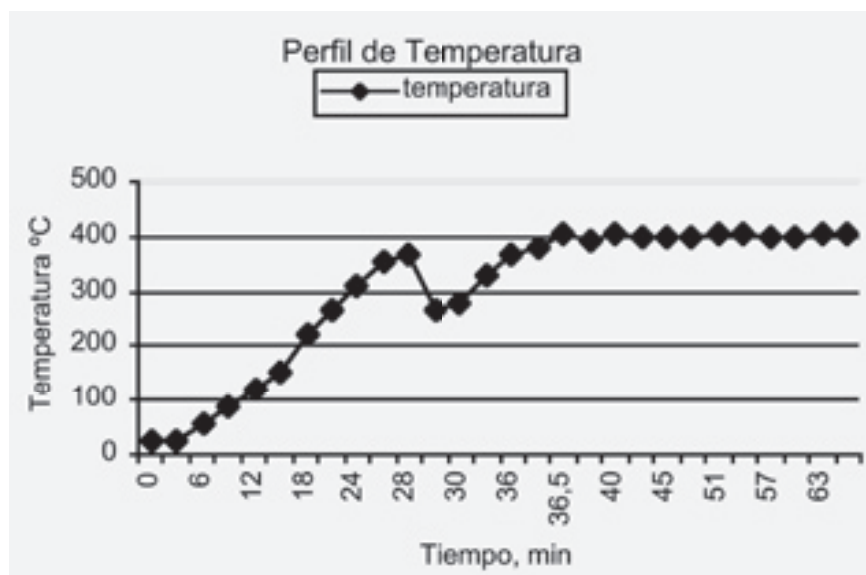


Figura 1. Perfil de temperatura del proceso de colicuefacción de carbón con residuos de polietileno de baja densidad.

dos horas, luego se filtró para la separación de insolubles en THF. Los insolubles en THF se consideran como sólidos no convertidos (residuo). Posteriormente, a la muestra líquida filtrada se le removió el THF usando un rotoevaporador, obteniéndose los líquidos totales. A estos se les agregó hexano para obtener los compuestos solubles en hexano: aceites o maltenos. Los insolubles en hexano se consideran los asfaltenos y preasfaltenos y se obtuvieron por diferencia entre el peso de la fracción total de líquidos y la fracción de maltenos. La fracción de gases se obtiene por balance de materia global.

La conversión (X), el rendimiento hacia maltenos (M), asfaltenos (A), preasfaltenos (AP), residuo (R) y gases (G) se calcularon por las siguientes ecuaciones:

$$X = [1 - (TI - A \text{ carbón} - A \text{ polietileno}) / (F \text{ carbón} + F \text{ polietileno})] * 100 \quad (1)$$

$$M, \% = (M \text{ malt} / M \text{ líquidos}) * 100 \quad (2)$$

$$AP, \% = [(M \text{ liq} - M \text{ malt}) / M \text{ líquidos}] * 100 \quad (3)$$

$$R, \% = [(TI - A \text{ carbón} - A \text{ polietileno}) / M \text{ líquidos}] * 100 \quad (4)$$

$$G, \% = 100 - M - AP - R \quad (5)$$



Donde F carbón y F polietileno representa las cantidades alimentadas y el residuo de polietileno en base seca libre de cenizas. A carbón y A polietileno significa la cenizas de carbón y polietileno, respectivamente, M maltenos y M líquidos representa la masa de maltenos y líquidos obtenidos en las corridas como producto. El rendimiento del producto gaseoso fue obtenido por diferencia.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Licuefacción de carbón y residuos de polietileno en ausencia de tetralina (blancos)

La licuefacción de carbón/polietileno, usando una relación másica 1/5, se llevó a cabo sin presencia de hidrógeno ni tetralina, dado que las pruebas preliminares mostraron elevadas conversiones hacia productos líquidos sin estos reactivos. Es necesario tener en cuenta que el hidrógeno gaseoso y la tetralina incrementan los costos del proceso de colicuefacción. También se realizaron a las tres temperaturas de reacción, colicuefacciones separadas de carbón/polietileno.

Los resultados de las licuefacciones con estas condiciones de operación se presentan en la Figura 2. Se observa que para todas las temperaturas, la mezcla carbón/polietileno produce conversiones cercanas al 90%, lo cual sugiere que el polietileno podría ayuda a estabilizar los radicales libres del carbón. Generalmente los maltenos muestran fracciones por debajo del 20% y las fracciones de asfaltenos y preasfaltenos se presentan alrededor del 10%, a las temperaturas de 380°C y 420°C. A una temperatura intermedia de 400°C los asfaltenos y preasfaltenos se incrementan a valores cercanos al 40%. A las tres temperaturas los gases tienen rendimientos cercanos al 50%. La fracción de residuos presentes al final de la reacción es muy baja, lo cual podría significar que el carbón se rompe a la temperatura más baja de operación 380°C y que a esta misma temperatura el polietileno se piroliza hasta convertirse en un líquido. Las bajas cantidades de fracciones de maltenos y preasfaltenos obtenidas podría deberse a que estas fracciones se rompen para convertirse en fracciones de gases a esas temperaturas. En términos de selectividad hacia maltenos, los

resultados mostraron que el mayor valor se obtuvo a la temperatura de 380°C y que existe tendencia a decrecer con la temperatura. Esto sugiere que a baja temperatura los maltenos se mantienen en alta proporción, pero con el incremento de temperatura posiblemente se convierten a compuestos más pesados. El anterior comportamiento se da a la temperatura de 400°C donde se observa un incremento de asfaltenos y preasfaltenos.

#### 3.2 Licuefacción térmica carbón/polietileno/tetralina

En la Figura 3 se presenta el efecto de la temperatura en la colicuefacción de carbón/polietileno/tetralina sobre la conversión y distribución de productos, usando una relación másica carbón/polietileno/tetralina 1/5/3. Esta colicuefacción térmica mostró que la conversión es función de la temperatura de reacción. Existe una tendencia a disminuir la conversión con la temperatura. El rango de conversiones obtenidas se encontró entre 71% a 96%. Esto nos sugiere que los enlaces de polietileno se alteran o rompen con el incremento de temperatura.

Comparando los resultados de conversión en ausencia (Figura 2) y presencia de tetralina (Figura 3) se observa que para la mayoría de temperaturas (excepto a 380°C), la conversión en las corridas térmicas en ausencia de tetralina fue mayor que la obtenida en presencia de ésta. Lo anteriormente mencionado sugiere que la presencia del polietileno produce en las corridas térmicas una estabilización de los radicales libres del carbón, lo cual es valioso desde el punto de vista de la economía del proceso, debido a que el residuo de polietileno utilizado no es costoso, produciéndose mayores conversiones hacia líquidos comparadas con las conversiones obtenidas con presencia de tetralina, la cual es muy costosa.

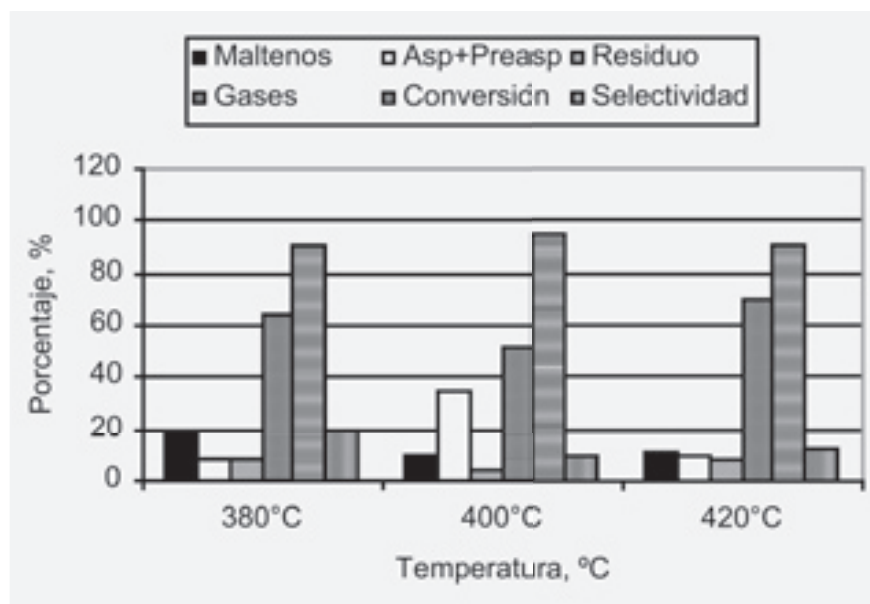


Figura 2. Licuefacción de la mezcla carbón/polietileno (relación 1/5)

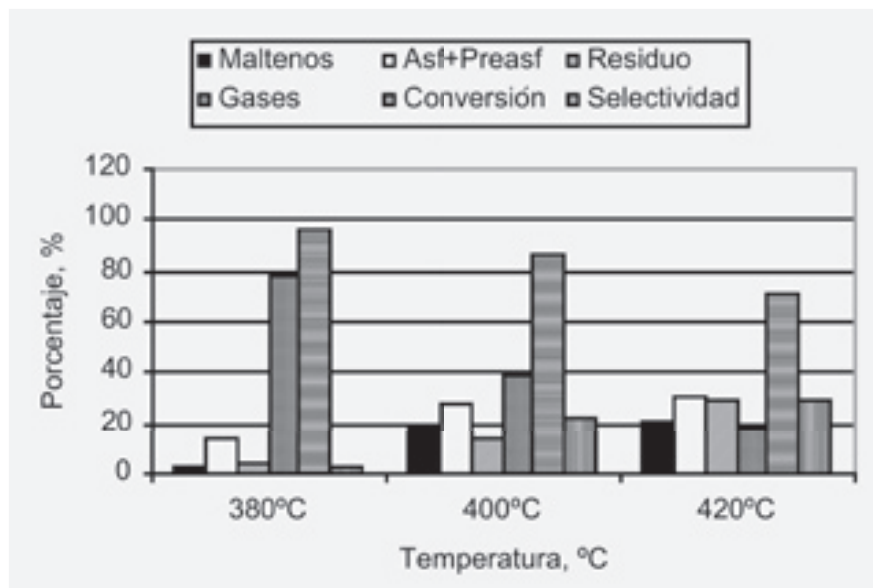


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre la conversión y distribución de productos para la relación de carbón / polietileno / tetralina 1/5/3

En términos de la distribución de productos, observamos que el rendimiento de las fracciones de maltenos y preasfaltenos obtenidas a 400 y 420°C, fue mayor en las corridas en presencia de tetralina, comparada con las corridas térmicas en su ausencia. Esto sugiere que el hidrógeno liberado por la tetralina estabiliza los radicales libres en las fracciones de maltenos, preasfaltenos y residuos.

La distribución de productos muestra que es dependiente de la temperatura de reacción. Los mayores rendimientos de maltenos y preasfaltenos fueron obtenidos a una temperatura de 420°C comparado con los obtenidos a las temperaturas de 380 y 400°C. Esto sugiere que los radicales libres del carbón son más estables con el hidrógeno de la tetralina que con los radicales libres del polietileno para los maltenos y preasfaltenos.

En relación con la selectividad hacia maltenos se observa que el mayor valor obtenido (30%) fue alcanzado a 420°C. Los valores de selectividad en estos experimentos fueron mayores que los obtenidos en ausencia de tetralina, lo cual

se podría deber a la presencia de tetralina que actúa como solvente donador de hidrógeno.

#### 4. Conclusiones

En general, la conversión a líquidos totales fue alrededor del 90% (seca y libre de cenizas) en ausencia de tetralina. Se observó que los valores de la conversión a líquidos en ausencia de tetralina fueron mayores que con su presencia, lo cual podría indicar que el plástico favorece la formación hacia líquidos. En términos de distribución de productos, el contenido de maltenos también se favoreció cuando la reacción se realizó en ausencia de tetralina.

El proceso de colicuefacción con residuos de polietileno de baja densidad se puede llevar a cabo en presencia de la mezcla carbón/polietileno a 400°C, el polietileno se funde a temperaturas debajo de ésta y el carbón inicia su ruptura a 360°C aproximadamente.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y al SENA por el apoyo dado durante el desarrollo de este

trabajo mediante el proyecto de investigación “Reutilización de aceites lubricantes, llantas y polímeros a través del proceso de colicuefacción con carbón mineral”, proyecto 11-06-12472. ☼

#### Bibliografía

- Anderson, L., Tuntawiroon, W., 1995. Coal Science and Technology 24; Vol. II.
- Anderson, L., *et al.*, 1997. ICCS'97, Vol. II; Ziegler, A., *et al.*, Eds.; Germany, Essen.; pp 1545-1547.
- Caicedo C, Rigoberto., 2002, Proceso de Licuefacción y Colicuefacción de Carbón con Residuos Plásticos, Tesis de Grado, Universidad del Valle, Departamento de Química.
- Davison, R.M., 1997. Coprocessing Waste with Coal. Perspectives. IEA Coal Research.
- Feng, Zhen., *et al.*, 1996. Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal-plastic mixtures, Fuel Processing Technology, v 49, n 1-3, p 17-30.
- Huffman, G.P., *et al.*, 1995. Direct Liquefaction of Waste plastics and Coliquefaction of Waste plastics with coal. Coal Science and Technology 24. Coal Science. Elsevier, v2, 1519-1522.
- Luo, Mingsheng (Auburn Univ), Curtis, Christine W. 1996, Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal, fuel processing technology, v 49, n 1-3, p 177-196.
- Taghiei, M. Mehdi., *et al.*, 1994, Coliquefaction of waste plastics with coal, Energy & Fuels, v 8, n 6, p 1228-1232.
- Wang, Li., Chen, Peng. 2004, Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics, Chemical Engineering and Processing, v 43, n 2, p 145-148.
- Wen, C.Y., Lee., 1979. Coal Conversion Technology. Addison-Wesley Publishing Company, London.